УДК 541:537.523:66.011

ОКИСЛЕНИЕ н-C_5–C_8 УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛОГЕКСАНА В РЕАКТОРЕ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ. Ч. I. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С. Щеголева, Е.Е. Сироткина, А.И. Суслов*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск
E-mail: ks@ipc.tsc.ru

Изучено окисление н-C_5–C_8 углеводородов, циклогексана и их смесей в условиях эффективного вывода продуктов реакции из разрядной зоны реактора с барьерным электрическим разрядом при атмосферном давлении. Показано, что в результате окисления н-C_5–C_8 углеводородов образуются спирты, альдегиды и кетоны с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде. Основными продуктами окисления циклогексана являются циклогексанол (52,12 мас. %), циклогексанон (47,88 мас. %). Окисление смесей углеводородов приводит к образованию тех же продуктов реакции, что и для индивидуальных углеводородов.

Введение

Хотя превращения углеводородов в плазме являются предметом многочисленных исследований, имеется лишь несколько примеров практического использования электрических разрядов для синтеза органических соединений [1]. В последнее время в ряде работ авторы предлагают использовать плазмохимические реакторы для очистки воздуха от летучих органических соединений [2], органического синтеза [3]. Главными факторами, сдерживающими практическое использование плазмохимических технологий, являются низкая селективность плазмохимических процессов и высокие энергозатраты для получения конечных продуктов. Кроме того, отсутствие достоверной информации о кинетике процессов, механизмах превращения органических соединений в электрических разрядах затрудняет реализацию этих процессов на практике.

Одной из основных причин, снижающих селективность плазмохимических процессов, является вторичное воздействие плазмы на образовавшиеся продукты. Снизить отрицательное влияние этого фактора можно путем быстрого вывода продуктов из занимаемого плазмой объема.

Данным сообщением мы начинаем серию публикаций по результатам экспериментов с газопаровыми смесями н-C_5–C_8 алканов и циклогексана с кислородом в барьерном электрическом разряде (БР) в условиях эффективного вывода продуктов реакции из зоны действия разряда.

БР характеризуется определенными свойствами, которые обуславливают его преимущество перед другими видами разрядов [4]: 1) позволяет получать сверхравновесные для данной температуры концентрации радикалов (атомов), что связано с неизотермичностью его плазмы; 2) БР – это пространственно распределенный разряд, характеризующийся сравнительно высокой энергией электронов (2...3 эВ); 3) средняя температура газа в разряде лишь незначительно превышает температуру стенок реактора, что исключает заметные теплопотери.

Удаление продуктов реакции из разрядной зоны осуществлялось с помощью жидкой пленки, которая создается путем конденсации перенасыщенных паров углеводорода на охлажденных стенках реактора.

Экспериментальная часть

Общий вид экспериментальной установки с БР показан на рис. 1. Для проведения экспериментов использовался проточный газоразрядный стеклянный реактор (8) коаксиальной конструкции с двумя диэлектрическими барьерами. Диэлектрические барьеры выполнены в виде двух трубок из пирекса толщиной 2 мм и длиной 120 мм, разделенных разрядной зоной шириной 1,1 мм. Внешняя трубка покрыта алюминиевой фольгой и используется как заземленный электрод. Для создания высоковольтного потенциала на поверхности другого диэлектрического барьера внутреннюю трубку наполняли 5 % водным раствором NaCl.

Температура испарителя (5) и стенок реактора (8) поддерживалась 120 и 20 °С соответственно. Перенасыщенный углеводородный пар из испарителя смешивался с кислородом в смесителе (4) и пропускался через разрядный промежуток.

Возбуждение разряда осуществлялось высоковольтными импульсами напряжения, подаваемыми от генератора (12).

Осциллограмма импульса напряжения и вольт-кулоновская характеристика разряда приведены на рис. 2.

Мощность разряда W определяли, используя вольт-кулоновскую характеристику разряда [4]:

$$W = fV_i q_p,$$

где q_p – заряд, перенесенный через ячейку с барьерным разрядом за один импульс, Кл, f – частота следования импульсов напряжения, Гц, V_i – напряжение горения разряда, В.

Расчетные значения составили: q_p – $2{,}1\cdot10^{-6}$ Кл; V_i – 2,86 кВ, W – 3,2 Вт.

Объемная скорость прокачки через реактор для кислорода и углеводорода составляла 3,6 и 0,03 л·ч$^{-1}$ соответственно. Время нахождения парогазовой смеси в разрядной зоне – 10,5 с (для кислорода как газа-носителя).

Анализ жидких продуктов реакции проведен методами газожидкостной хроматографии (хроматограф Unicam-610, FID – Великобритания) и хромато-масс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр NERMAG /R10-10/C – Франция).

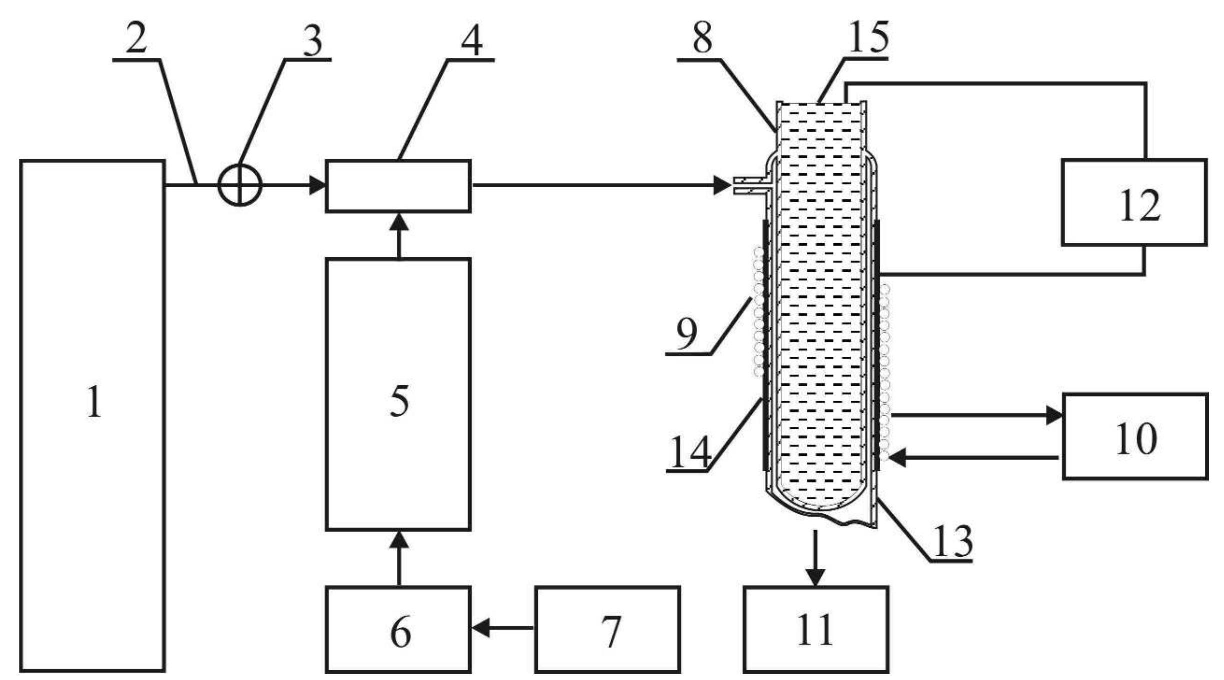


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1) газовый баллон с кислородом; 2) трубопровод; 3) регулировочный вентиль; 4) смеситель; 5) испаритель; 6) перистальтический насос; 7) емкость с углеводородом; 8) реактор; 9) змеевик, 10) термостат, 11) приемник, 12) высоковольтный генератор, 13) диэлектрический барьер, 14) заземленный электрод, 15) высоковольтный электрод (5 % водный раствор NaCl)

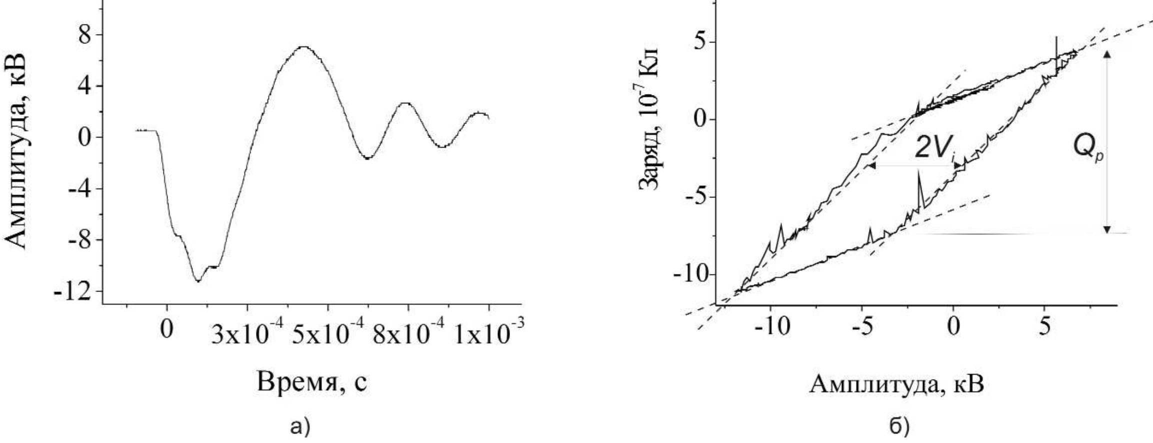


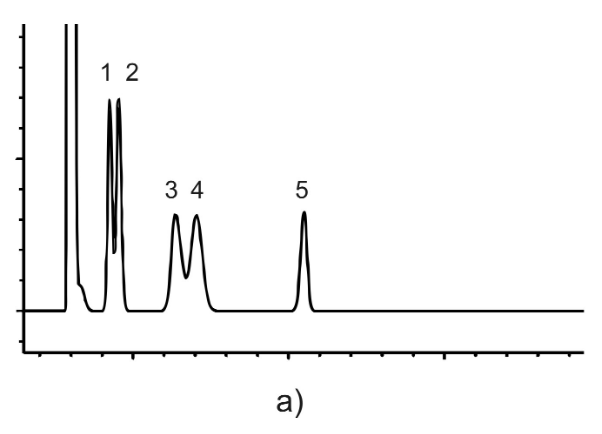
Рис. 2. Характеристики БР: а) импульс напряжения на электродах реактора, (частота повторения импульсов – 400 Гц); б) вольт-кулоновская характеристика

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены хроматограммы продуктов окисления н-гексана в присутствии жидкой углеводородной пленки на стенках реактора и без нее.

В первом случае окисление н-гексана протекает с высокой селективностью и приводит в основном к образованию спиртов и карбонильных соединений – гексаналя, гексанонов-2, -3 и гексанолов -3, -2, -1. В составе продуктов реакции полностью отсутствуют смолистые вещества и обычно образующиеся при аутоокислении кислоты и гидроперекиси. Так как с целью создания жидкой пленки на стенках реактора н-гексан подавался в избытке, его конверсия составила всего ~0,6 мас. % за один проход.

Во втором эксперименте н-гексан подавался в реактор в виде насыщенных паров путем барботирования кислорода через емкость с жидким н-гексаном при 20 °C. В этом случае его конверсия составила ~80 мас. %. Однако концентрация паров н-гексана в разрядной зоне была недостаточной для образования жидкой пленки на стенках реактора для эффективного вывода продуктов окисления из зоны действия разряда. Это привело к образованию значительных количеств побочных продуктов реакции в результате повторного воздействия БР, и, следовательно, значительно повысило энергозатраты на получение целевых продуктов. Величина энергетических затрат на превращение исходного соединения или образование продуктов реакции является важнейшей характеристикой плазмохи-



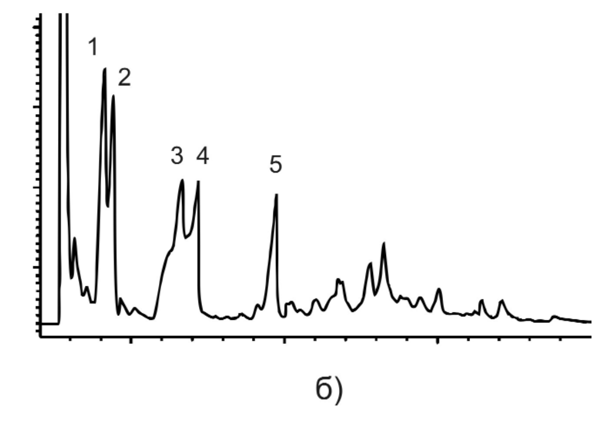


Рис. 3. *Хроматограммы продуктов окисления н-гексана: а) в присутствии и б) без жидкой пленки на стенках реактора. 1) гексаналь и гексанон-3; 2) гексанон-2; 3) гексанол-3; 4) гексанол-2; 5) гексанол-1*

мических процессов. Снижение энергозатрат является целью дальнейших исследований.

Состав продуктов окисления углеводородов в реакторе со стационарным потоком, энергозатраты на их превращение *G* и конверсия *X* за один проход через реактор приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Состав продуктов окисления углеводородов*

Углеводород	*X*, мас. %	*G*, кВт·ч·кг$^{-1}$	Продукты	Содержание, мас. %
Пентан	0,2	42,6	Смесь: Пентаналь, Пентаноны-3, -2	58,62
			Пентанол-3	13,42
			Пентанол-2	24,62
			Пентанол-1	3,02
			Другие	0,32
Гексан	0,6	13,9	Гексаналь	22,06
			Смесь: Гексаноны-3, -2	21,45
			Гексанол-3	27,49
			Гексанол-2	19,90
			Гексанол-1	7,74
			Другие	1,34
Гептан	0,7	11,2	Гептаналь	9,75
			Смесь: Гептаноны-4, -3	18,20
			Гептанон-2	18,52
			Гептанол-4	10,57
			Гептанол-3	18,60
			Гептанол-2	15,90
			Гептанол-1	5,97
			Другие	2,46
Октан	0,8	9,5	Октаналь	17,43
			Смесь: Октаноны-4, -3	17,49
			Октанон-2	16,13
			Октанол-4	14,68
			Октанол-3	13,65
			Октанол-2	12,96
			Октанол-1	4,12
			Другие	3,53
Циклогексан	1,2	6,7	Циклогексанол	52,11
			Циклогексанон	47,66
			Другие	0,23

Как следует из табл. 1, окисление углеводорода протекает с высокой селективностью и приводит в основном к образованию спиртов и карбонильных соединений – альдегидов и кетонов. В составе продуктов реакции полностью отсутствуют смолистые вещества и обычно образующиеся при аутоокислении кислоты и гидроперекиси. Высокая селективность, не свойственная для большинства плазмохимических процессов, свидетельствует о том, что стекающая по стенкам реактора углеводородная пленка эффективно выводит продукты реакции из зоны действия разряда, предотвращая их дальнейшее превращение и осмоление.

На примере н-гексана и циклогексана нами были исследованы некоторые экспериментальные закономерности реакции окисления этих углеводородов в БР.

Зависимость скорости окисления ω циклогексана и гексана от их объемного расхода приведена на рис. 4, *а*. Видно, что при уменьшении объемного расхода углеводородов скорость окисления монотонно возрастает. Существенного влияния объемного расхода на состав продуктов окисления этих углеводородов не обнаружено. Дальнейшее уменьшение объемного расхода может привести не только к увеличению конверсии углеводорода, но и к снижению селективности реакции, так как высокая концентрация продуктов реакции в углеводородной пленке будет способствовать протеканию «вторичных» реакций под действием БР на границе раздела фаз газ-жидкость.

Действительно, при окислении н-гексана в отсутствии жидкой пленки на стенках реактора образуется широкий спектр продуктов реакции (рис. 3, *б*), наблюдается осмоление.

Поскольку БР является газовым разрядом, целесообразно было изучить влияние концентрации одного из двух компонентов парогазовой смеси (углеводорода или кислорода) на исследуемый процесс окисления. Зависимость скорости окисления циклогексана от объемной доли кислорода в парогазовой смеси представлена на рис. 4, *б*.

Концентрацию кислорода в парогазовой смеси регулировали, разбавляя его гелием. Видно, что конверсия циклогексана увеличивается пропорционально объемной доле кислорода в парогазовой смеси.

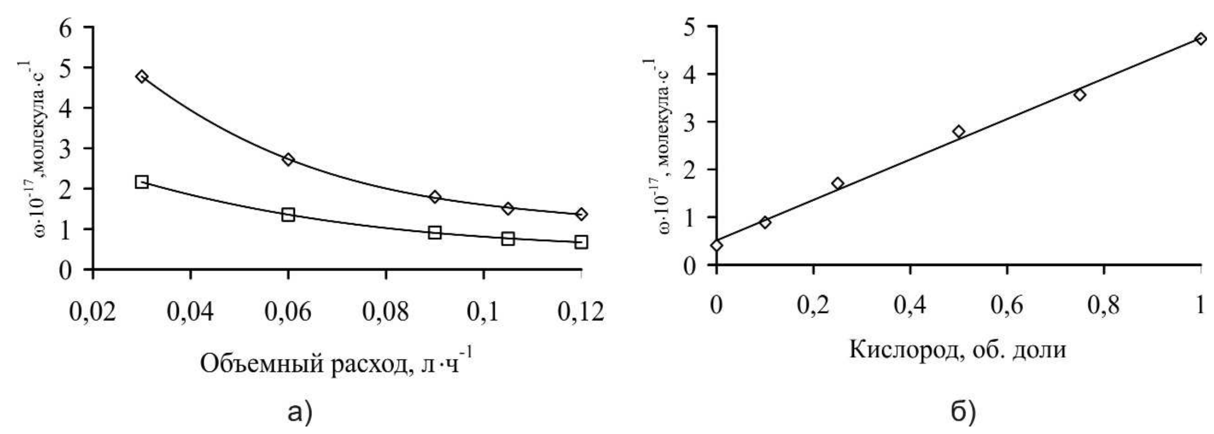


Рис. 4. *Зависимость скорости окисления н-гексана и циклогексана: а) от их объемного расхода; б) циклогексана от объемной доли кислорода в парогазовой смеси. ◇ – циклогексан; □ – гексан*

Пропорциональность между конверсией циклогексана и концентрацией кислорода в парогазовой смеси указывает на то, что основным первичным актом, инициирующим реакцию окисления, является возбуждение кислорода в БР по реакциям [4]:

$$O_2 + e \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + e,$$

$$O_2 + e \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e.$$

Необходимо отметить, что в ходе разрядного инициирования реакции также происходит возбуждение молекул углеводорода. Результаты, полученные при воздействии БР на пары циклогексана и гексана в чистом гелии, табл. 2, подтверждают это.

Из таблицы видно, что при воздействии БР на пары гексана в гелии образуются в основном углеводороды с разветвленной цепью C_8–C_{12}, а в случае циклогексана – бициклогексил, алкил- и алкенилзамещенные циклогексаны. В составе продуктов реакции полностью отсутствуют более высокомолекулярные соединения и не наблюдается осмоления. Низкие значения скорости превращения гексана и циклогексана в гелии, по сравнению с кислородом, обусловлены тем, что пороговая энергия диссоциации молекулярного кислорода составляет ~4,5 эВ [1], а С-Н- или С-С-связи молекулы углеводорода ~8...11 эВ [5].

Окисление углеводородов может проходить как в газовой фазе, так и на границе раздела фаз газ-жидкость. Преимущественное протекание реакции в том или ином фазовом пространстве будет зависеть в первую очередь от концентрации углеводорода в газовой фазе. Это легко проиллюстрировать на примере окисления смесей углеводородов.

Окисление углеводородов проводили по той же методике, что и для индивидуальных соединений. Исходные смеси готовили непосредственно перед проведением эксперимента в пропорции 1:1 (по объему). Значения $\Delta\omega$ и состав продуктов окисления смесей гексан-циклогексан и гексан-октан представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

Таблица 2. *Состав продуктов воздействия БР на пары циклогексана и гексана в гелии*

Углеводород	Продукты	Содержание, мас. %
Циклогексан	Диметилциклопентан	1,48
	Пропенилциклогексан	12,85
	Метилпропенилциклогексаны	8,06
	Метилпропилциклогексаны	10,54
	Бутенилциклогексен	4,94
	Гексенилциклогексан	10,20
	Циклогексенилциклогексан	6,58
	Бициклогексил	45,30
Гексан	Изооктаны	1,62
	Изононаны	17,86
	Изодеканы	8,03
	н-Декан	2,43
	Изододеканы	65,97
	н-Додекан	4,06

Величина $\Delta\omega$ отражает снижение скорости окисления углеводорода в смеси по сравнению со скоростью окисления чистого углеводорода.

$$\Delta\omega = \frac{\omega_{чист} - \omega_{смесь}}{\omega_{чист}},$$

где $\omega_{чист}$, $\omega_{смесь}$ – скорости окисления индивидуального углеводорода и в смеси соответственно.

Как видно из табл. 3 и 4, окисление исследуемых смесей приводит к образованию такого же набора продуктов, что и в случае окисления индивидуальных углеводородов. Соотношение продуктов реакции для смеси гексан-циклогексан осталось практически неизменным. Величины снижения скорости окисления этих углеводородов также различаются незначительно. Однако, при окислении смеси гексан-октан наблюдается значительное снижение скорости окисления октана – $\Delta\omega$=0,83, а для н-гексана – $\Delta\omega$=0,05. По-видимому, в отличие от остальных исследованных углеводородов, из-за низкой концентрации октана в парогазовой смеси его окисление протекает в основном на границе раздела фаз газ-жидкость. Поскольку, в смеси гексан-октан концентрация гексана в кислороде в ~10,5 раз выше концентрации октана, основная масса образовав-

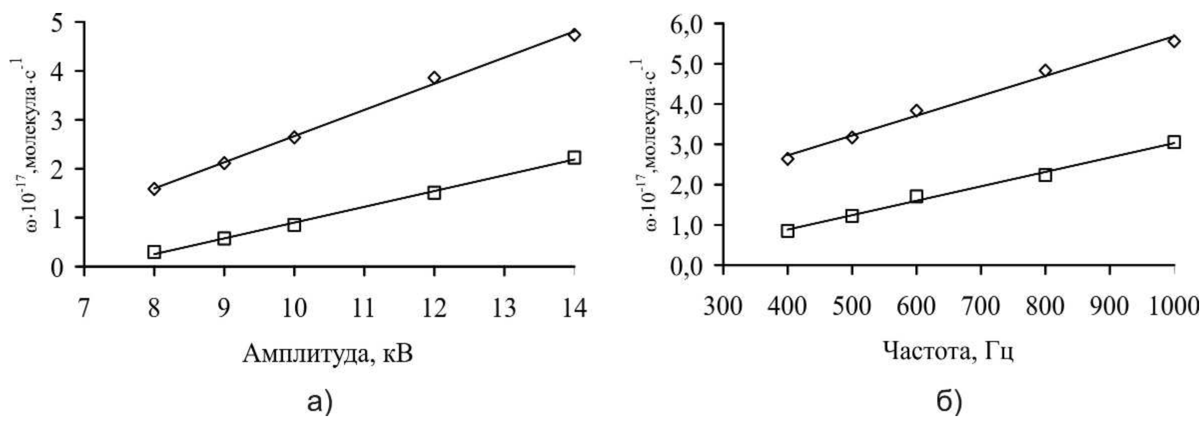


Рис. 5. *Зависимость скорости превращения н-гексана и циклогексана от: а) амплитуды и б) частоты приложенного напряжения. ◇ – циклогексан; □ – гексан*

шегося атомарного кислорода реагирует с молекулами гексана в газовой фазе, что и наблюдается экспериментально. Таким образом, в реакции окисления преимущественно участвуют молекулы углеводорода, находящиеся в газовой фазе, а по мере их расходования в реакцию вступают молекулы углеводорода на границе раздела фаз газ-жидкость.

Таблица 3. *Значения $\Delta\omega$ и состав продуктов окисления смеси гексан-циклогексан*

Углеводород	$\Delta\omega$	Продукты	Содержание, мас. %	
			Чистый	Смесь
Циклогексан	0,52	Циклогексанол Циклогексанон	52,12 47,88	54,51 45,49
Гексан	0,47	Гексаналь Смесь: Гексанон-2, гексанон-3 Гексанол-3 Гексанол-2 Гексанол-1	24,52 25,33 24,60 20,28 5,25	23,66 23,23 27,25 19,02 6,82

При постоянной геометрии плазмохимического реактора и величине объемного потока рабочего газа скорость окисления углеводородов в БР в основном будет зависеть от амплитуды и частоты следования импульсов напряжения. На рис. 5 представлены зависимости конверсии гексана и циклогексана от перечисленных параметров.

Во всех случаях наблюдается линейная форма зависимости, соответствующая закону Васильева-Кобозева-Еремина, согласно которому скорость химической реакции в данном виде разряда пропорциональна мощности разряда. Следует отметить, что закон Васильева-Кобозева-Еремина выполняется с ограничениями, связанными с возможностью перехода БР в другую форму (например, микродуговую) при увеличении мощности разряда [6].

Таблица 4. *Значения $\Delta\omega$ и состав продуктов окисления смеси гексан-октан*

Углеводород	$\Delta\omega$	Продукты	Содержание, мас. %	
			Чистый	Смесь
Гексан	0,05	Гексаналь Смесь: Гексанон-2, гексанон-3 Гексанол-3 Гексанол-2 Гексанол-1	24,52 25,33 24,60 20,28 5,25	21,58 20,01 28,21 23,95 6,23
Октан	0,83	Октаналь Смесь: Октанон-4, октанон-3 Октанон-2 Октанол-4 Октанол-3 Октанол-2 Октанол-1	17,93 17,98 16,63 15,19 14,15 13,46 4,62	22,49 16,03 18,57 15,20 12,50 11,98 3,21

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты убедительно показывают, что в условиях эффективного вывода продуктов реакции из зоны действия разряда плазму БР можно применять для получения органических соединений, имеющих прикладное значение (например, циклогексанола и циклогексанона).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suhr H. Applications and trends of nonequilibrium plasma chemistry with organic and inorganic compounds // Plasma Chem. Plasma Process. – 1989. – V. 9. – № 1. – P. 7–28.
2. McCulla W.C., Rosocha L.A., Neely W.C. Treatment of hazardous organic wastes using wet air plasma oxidation // Proc. I INEL Plasma Applications to Waste Treatment Workshop, Idaho Falls. – Idaho, USA, 1991. – 13 p.
3. Kishida T., Yamada N., Nozaki T., Okazaki K. Direct synthesis of methanol from methane and water-vapour mixture using pulsed barrier discharge in an extremely thin glass tube reactor // Thermal Science and Engineering. – 1999. – V. 7. – № 1. – P. 1–9.
4. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 175 с.
5. Словецкий Д.Н. Разложение углеводородов в тлеющем разряде // Химия плазмы. – М.: Энергоиздат, 1981. – Вып. 8. – С. 189–229.
6. Еремин Е.Н. Элементы газовой электрохимии. 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 1968. – 211 с.